

城市污水活性污泥处理系统中有机物分子量的分布及其变化*

黄满红 李咏梅 顾国维

(同济大学环境工程学院, 国家污染控制与资源化重点实验室, 上海, 20092)

摘 要 利用凝胶过滤色谱法对某城市污水处理系统(缺氧/好氧, A/O 活性污泥法)中有机物的分子量在水相和胞外聚合物(EPS)中的分布及其变化进行研究. 结果表明: 污水处理过程中分子量的分布沿程变窄, 对分布在各段分子量之间的有机物都有大幅度的去除; 缺氧池和好氧池的 EPS 中都有 14% 的物质分子量大于 1000 万, 而水相中各类物质的分子量均小于 200 万, 说明该类大分子的 EPS 并非因吸附而成.

关键词 凝胶过滤色谱, 城市污水, 分子量分布, 胞外聚合物.

水中溶解态有机物包含着从分子量几十到几十万不同分子量区段的有机物, 而一定分子量区间内的各类有机物, 往往表现出相类似的物理化学特性^[1]. 根据分子量的不同对有机物进行分类, 既可以避免综合性指标表征不够清晰, 其测试过程也不会过于繁琐. 因此, 了解污水中有机物分子量的分布对研究城市污水中有机污染物的特性以及了解污水处理过程中污染物的降解机理具有重要的作用.

活性污泥胞外聚合物(EPS)的分子量通常在 10000 以上, 糖类和蛋白质被认为是 EPS 的主要有机成分. EPS 含量的变化除了与细胞本身的新陈代谢密切相关之外, 还与污泥絮体环境中的营养物质水平有关^[2]. 因此, 考察活性污泥处理过程中 EPS 的分子量分布, 能给污水处理中有机物去除吸附机制的研究提供一条新的途径.

污水处理中分子量分布的测定多采用滤膜过滤法^[3]. 近年来发展起来的凝胶色谱法是一种简单方便的分子量分布的测定方法. 它和滤膜过滤法相比, 具有快速、灵敏和准确的特点, 因而被广泛运用在医药化工和材料等领域^[4-5].

本文采用 GFC 对上海市某城市污水处理厂的污水与胞外聚合物中有机物的分子量分布及其变化进行了测定, 分析了不同分子量段有机物的含量, 以了解不同分子量有机物在污水处理系统中的迁移转化行为.

1 材料和方法

1.1 有机物分子量分布的测定

采用凝胶过滤色谱法(GFC)测定有机物的分子量.

污水样品经超声脱气, 以防带入气泡, 并用 0.45 μm 的膜过滤.

分子量标样采用 Merck 公司聚乙二醇的混合标样, 分子量分别为 460000、25820、1470 和 106.

1.2 胞外聚合物的提取和分析

取 900 ml 污泥混合液分别置于若干 50 ml 的离心试管内, 在 6000g 下离心 5 min. 将污泥颗粒重新悬浮于 300 ml 缓冲液中, 在 4℃, 8000g 下离心 15 min. 在混合液中加入 70 g $\cdot$ g⁻¹ VSS 的强阳离子交换树脂, 在恒温摇床上以 150 r $\cdot$ min⁻¹ 的转速振荡 10 h. 然后在 4℃, 5000g 下离心 15 min, 取上清液测定 EPS.

2 结果与讨论

2.1 城市污水活性污泥处理系统中分子量分布特征

2005 年 12 月 19 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (50138010).

用于评价分子量分布的指标中，最常用的是重均分子量（ M_w ）和数均分子量（ M_n ）的比值^[6]。数均分子量是按试样含有分子的数目统计的平均分子量，重均分子量是按试样的重量进行统计的平均分子量。随着分子量的分布变宽， M_w/M_n 值逐渐变大。表 1 为污水处理过程中 M_w/M_n 的比值。

表 1 污水处理系统中有机物分子量的分布
Table 1 Molecular weight distribution of organic matters in the outlets of each tank in the plant

水样	进水	沉砂池出水	初沉池出水	缺氧池出水	好氧池出水	二沉池出水
M_w/M_n	122.99	122.6	113.94	21.2	14.39	7.31
$TOC\text{ } \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	43.86	36.51	31.21	11.3	9.34	6.99
$UV_{254}\text{ } \text{cm}^{-1}$	0.761	0.706	0.66	0.379	0.303	0.271

从表 1 可以看到，从进水到出水，TOC 和 UV_{254} 依次减少，分子量分布依次变窄。考虑到该厂混合液回流比和污泥回流比都是 100%，所以缺氧池进水的实际值应该是初沉池出水、好氧池回流液以及污泥回流液混合后的浓度。经计算可知，缺氧池进水 M_w/M_n 的实际值为 45.24，TOC 的实际值为 $15.85\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， UV_{254} 的实际值为 0.41cm^{-1} 。在缺氧池内 M_w/M_n 降低了 53.13%，在系统所有池内降低最多，这可能是污泥吸附和生化反应的共同结果。此时，TOC 和 UV_{254} 也发生了急剧的变化。

图 1 给出了该厂进出水的 GFC 谱图。根据 GFC 分离样品的 TOC，可以得出进出水各段分子量之间的 TOC 值，结果如表 2 所示。从图 1 和表 2 可以看到，污水经处理后分子量的分布范围显著变小，进水的分布范围是 266—2240000，出水的分布范围是 291—1490000，出水中各分子量分布区间的 TOC 比进水中相应区间的 TOC 均有显著减少，在 GFC 谱图上显示为纵坐标响应值明显降低。

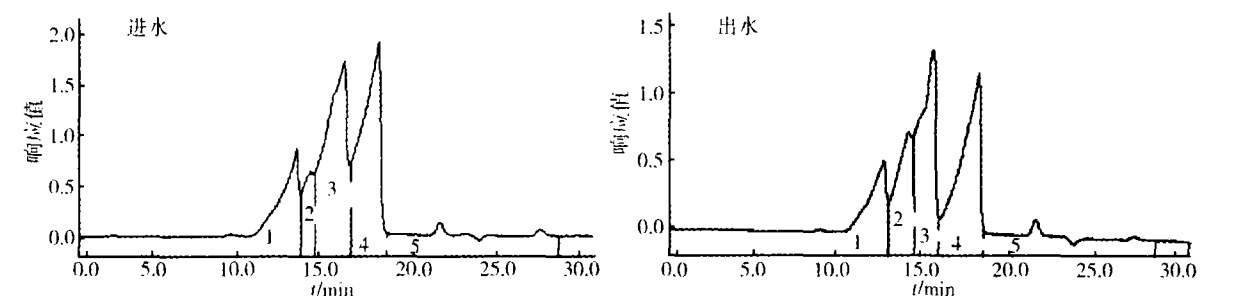


图 1 进水和出水的 GFC 谱图
Fig 1 GFC chromatograph of influent and effluent

表 2 进出水 GFC 谱图中重均分子量（ M_w ）和 TOC 的分布
Table 2 Distribution of M_w and TOC in influent and effluent by GFC

水样	1区		2区		3区		4区		5区	
	M_w	TOC	M_w	TOC	M_w	TOC	M_w	TOC	M_w	TOC
进水	209178		116837		24308		4838		266	
		6.89		3.06		16.94		16.30		0.67
	2240000		209178		116837		24308		4838	
出水	1240000		231475		30530		6640		291	
		0.01		1.28		3.46		2.17		0.08
	1490000		124000		231475		30530		6640	

2.2 污水处理过程中分子量的迁移转化

表 3 给出了缺氧池和好氧池中 EPS 和污泥中有机物的含量。从表 3 可以看到，EPS 中蛋白质和糖类的含量在 $30\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}$ 和 $5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}$ 左右，污泥中的蛋白质和糖类占污泥总重的 30% 和 10% 左右。缺氧池 EPS 各项指标均略小于好氧池。

表 3 缺氧池和好氧池 EPS和污泥中有机物的含量

Table 3 Properties of sludge and EPS in anoxic tank and aerobic tank

指标	EPS/mg•g ⁻¹ VSS				污泥 %			
	蛋白质	糖类	TOC	COD _{Cr}	蛋白质	糖类	TOC	COD _{Cr}
缺氧池	28.4	5.2	12.0	69.4	28.2	11.2	32.6	116.2
好氧池	32.4	5.3	19.6	72.3	34.8	13.8	32.9	114.8

图 2给出了缺氧池和好氧池混合液中 EPS的 GFC 谱图，图 3给出了缺氧池和好氧池出水的 GFC 谱图。从图 2和图 3可以看到，EPS溶液的分子量分布比出水分子量范围宽，甚至有部分物质的分子量达千万以上，而进出水中没有分子量大于千万的物质。这就从分子量分布方面说明了 EPS溶液中除了从周围环境中吸附的物质外，还有细胞的分泌物、脱落的细胞表面物质、细胞自溶物等大分子物质。从表 4可以看到，好氧池 EPS溶液的分子量在 212—1297000Q 其分布范围大于缺氧池。

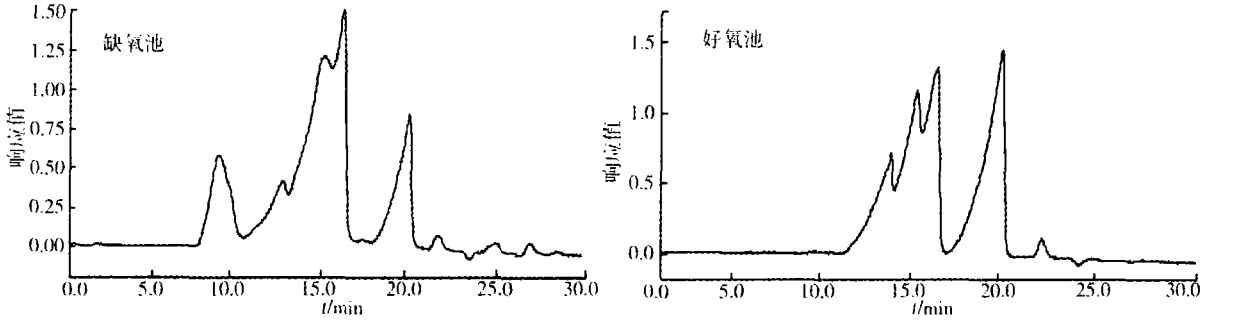


图 2 缺氧池和好氧池 EPS溶液 GFC谱图

Fig 2 GFC chromatograph of EPS in anoxic tank and aerobic tank

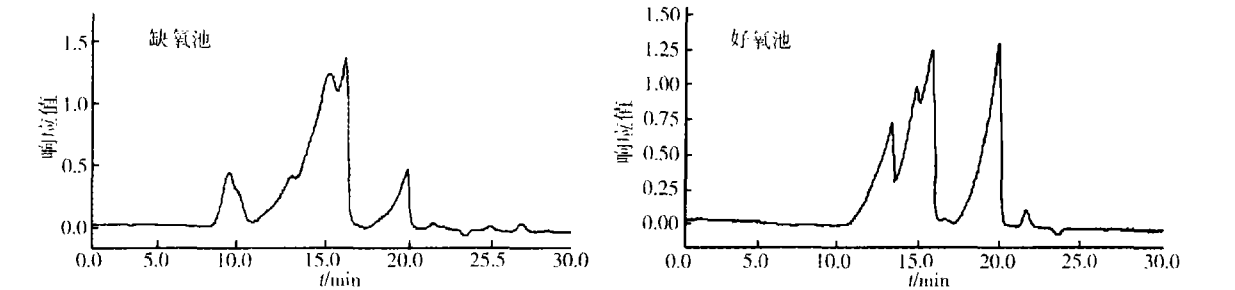


图 3 缺氧池和好氧池出水 GFC谱图

Fig 3 GFC chromatograph of effluent of anoxic tank and aerobic tank

表 4 缺氧池和好氧池 EPS和出水的分子量分布及百分比

Table 4 Molecular weight distribution and percentages of EPS and effluents of anoxic tank and aerobic tank

水样	Mw/Mn	分布区间	百分比	分布区间	百分比	分布区间	百分比	分布区间	百分比
缺氧池出水	21.2	200111	15.6	17825	48.04	1462	35.80	256	1.0
		1280000		200111		17825		1462	
		1010000		15604		2916		265	
缺氧池 EPS溶液	2097	11800000	14.15	1010000	48.46	15604	35.15	2916	2.23
		186650		23254		915		260	
		1208000		86650		23254		915	
缺氧池出水	14.4	1900000	18.14	14014	46.48	762	34.36	212	1.02
		1208000		86650		23254		915	
		1900000		14014		762		212	
好氧池 EPS溶液	2714.7	12970000	14.83	190000	66.21	14014	16.22	762	2.68
		12970000		190000		14014		762	

3 结论

- (1) 缺氧-好氧工艺对城市污水中各段分子量的有机物均有较大去除，分子量分布沿处理流程依次变窄，在缺氧池中 M_w/M_n 降低了 53.13%。
- (2) EPS 中蛋白质和糖类含量在 $30\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}$ 和 $5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}$ 左右，缺氧池 EPS 各项指标均略小于好氧池。
- (3) EPS 溶液的分子量分布范围比出水分子量范围宽，部分物质分子量达千万以上，而出水中没有分子量大于千万的物质。这就从分子量分布方面说明了 EPS 溶液中除了从周围环境中吸附的物质外，还有细胞的分泌物、脱落的细胞表面物质、细胞自溶物等大分子物质。好氧池 EPS 溶液分子量分布宽于缺氧池 EPS 溶液的分子量分布范围。

参 考 文 献

[1] Mogens H. Characterization of Wastewater for Modeling of Activated Sludge Process *Wat. Sci. Tech.*, 1992, **25**: 1—15

[2] 刘燕, 王越兴, 莫华娟, 有机底物对活性污泥胞外聚合物的影响. *环境化学*, 2004, **23** (3): 252—258

[3] Audry D L, George T and Takashi A, Characterization of the Size Distribution of Contaminants in Wastewater Treatment and Reuse Implications. *WPCF*, 1985, **57** (7): 805—816

[4] 毛连山, 勇强, 姚春才等, 凝胶过滤色谱法研究酶解过程中木聚糖分子结构的变化. *纤维素科学与技术*, 2005, **13** (2): 8—13

[5] Crozes G, Capdeville B, Moro A, Gel Permeation: A Means to Characterize Wastewater and Residual Dissolved Organic Matter in Effluents. *Desalination*, 1996, **106**: 213—224

[6] 李宇虹, 凝胶过滤色谱测定高分子量聚乙烯醇分子量和分子量分布. *天然气化工*, 2003, **28** (1): 57—59

DISTRIBUTION AND TRANSFORMATION OF MOLECULAR WEIGHT OF ORGANIC MATTERS IN MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS OF ACTIVATED SLUDGE

HUANG Man-hong LI Yong-mei GU Guo-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 20092, China)

ABSTRACT

Gel filtration chromatography was first applied to urban wastewater characterization in terms of organic matter (OM) molecular weight (MW) distribution. The technique was then used to qualitatively compare OM molecular weight distribution of extracellular polymeric substances (EPS) and wastewater in one of the municipal wastewater treatment plants in Shanghai. The result shows that molecular weight distribution became narrower following the procedure of the process. The process was effective in removing both lower and higher MW organics. The organics with higher MW more than 10000 thousand is 14% of the total EPS in the anoxic and aerobic tank, it is higher than that of the corresponding wastewater. It is concluded that this part of material is not caused by adsorption.

Keywords gel filtration chromatography, municipal wastewater, molecular weight distribution, extracellular polymeric substances